

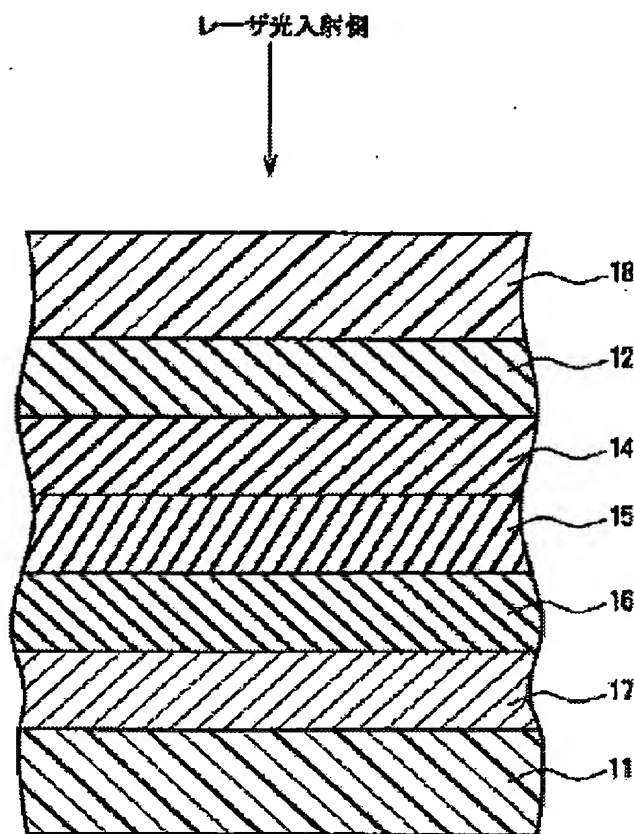
OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM, ITS MANUFACTURING METHOD AND ITS RECORDING/REPRODUCING METHOD

Patent number: JP2002352472
Publication date: 2002-12-06
Inventor: SAKAGAMI YOSHITAKA; OSADA KENICHI
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Classification:
- international: G11B7/24; B41M5/26; G11B7/004; G11B7/26
- european:
Application number: JP20020069647 20020314
Priority number(s): JP20020069647 20020314; JP20010077854 20010319

Report a data error here

Abstract of JP2002352472

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reliable optical information recording medium excellent in corrosion resistance and improved in signal amplitude, its manufacturing method, and its recording/reproducing method. **SOLUTION:** This is a phase-change optical information-recording medium that has a recording layer (14) which makes reversible change optically detectable in amorphous phase and crystal phase by irradiating an energy beam, a reflection layer (17), and an intermediate dielectrics layer (16) between the recording layer (14) and the reflection layer (17) all on a transparent plate (1). A principal component of the reflection layer (17) is Ag and the main component of the dielectrics layer (16) is at least one of oxide of Ta, nitride of Ta, and nitrile oxide of Ta. Further, an interface layer (15) can be disposed between the recording layer (14) and the dielectrics layer (16).



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開 2002-352472

(P2002-352472A)

(43)公開日 平成14年12月6日(2002.12.6)

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト(参考)
G 1 1 B	7/24	5 3 4	K 2H111
		5 1 1	5D029
		5 3 4	H 5D090
		5 3 4	J 5D121
		5 3 4	M

審査請求 未請求 請求項の数 25

O L

(全 1 1 頁)

最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-69647(P2002-69647)
(22)出願日 平成14年3月14日(2002.3.14)
(31)優先権主張番号 特願2001-77854(P2001-77854)
(32)優先日 平成13年3月19日(2001.3.19)
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(72)発明者 坂上 嘉孝
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 長田 憲一
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(74)代理人 110000040
特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

最終頁に続く

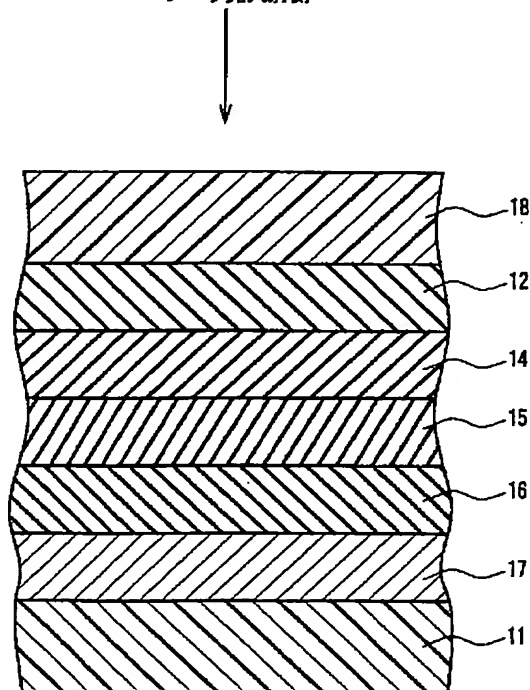
(54)【発明の名称】 光学的情報記録媒体とその製造方法およびその記録再生方法

(57)【要約】

【課題】耐食性に優れ、信号振幅が改善した信頼性の高い光学的情報記録媒体とその製造方法およびその記録再生方法を提供する。

【解決手段】透明基板(1)上にエネルギービームの照射によってアモルファス相と結晶相の間で光学検出可能な可逆的変化を生ずる記録層(14)と、反射層(17)と、記録層(14)と反射層(17)の間に介在させた誘電体層(16)を含む相変化光学的情報記録媒体であって、反射層(17)の主成分がA g元素であり、誘電体層(16)の主成分がT aの酸化物、T aの窒化物およびT aの窒酸化物から選ばれる少なくとも一つである。記録層(14)と誘電体層(16)の間に、さらに界面層(15)を介在させてもよい。

レーザー光入射側



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板上にエネルギービームの照射によってアモルファス相と結晶相の間で光学的検出可能な可逆的变化を生ずる記録層と、反射層と、前記記録層と前記反射層の間に介在させた誘電体層を含む相変化光学的情報記録媒体であって、

前記反射層の主成分が A g 元素であり、

前記誘電体層の主成分が T a の酸化物、T a の窒化物および T a の窒酸化物から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする光学的情報記録媒体。

【請求項 2】 前記基板上に反射層、誘電体層および記録層がこの順番に成膜されている請求項 1 に記載の光学的情報記録媒体。

【請求項 3】 前記記録層と誘電体層の間に、さらに第 1 の界面層を介在させる請求項 1 に記載の光学的情報記録媒体。

【請求項 4】 前記誘電体層と反射層の間に、さらに第 2 の界面層を介在させる請求項 1 に記載の光学的情報記録媒体。

【請求項 5】 前記第 1 の界面層が、炭素 (C)、元素 α (α は Sn、In、Zr、Si、Cr、Al、V、Nb、Mo、W、Ti、Mg、Ge のうち少なくとも 1 元素) の窒化物、前記元素 α の酸化物、前記元素 α の炭化物および前記元素 α の窒酸化物から選ばれる少なくとも一つを含む請求項 3 に記載の光学的情報記録媒体。

【請求項 6】 前記第 2 の界面層が、炭素 (C)、元素 α (α は Sn、In、Zr、Si、Cr、Al、V、Nb、Mo、W、Ti、Mg、Ge のうち少なくとも 1 元素) の窒化物、前記元素 α の酸化物、前記元素 α の炭化物および前記元素 α の窒酸化物から選ばれる少なくとも一つを含む請求項 4 に記載の光学的情報記録媒体。

【請求項 7】 前記第 1 の界面層の膜厚が 1 nm 以上 10 nm 以下の範囲である請求項 3 に記載の光学的情報記録媒体。

【請求項 8】 前記第 2 の界面層の膜厚が 1 nm 以上 10 nm 以下の範囲である請求項 4 に記載の光学的情報記録媒体。

【請求項 9】 前記記録層は、S b 及び T e 元素を含んでいる請求項 1 に記載の光学的情報記録媒体。

【請求項 10】 前記誘電体層は、さらに SiO₂、Al₂O₃、GeN、Si₃N₄、Al₃N₄、GeON、SiON および AlON から選ばれる少なくとも一つを含む請求項 1 に記載の光学的情報記録媒体。

【請求項 11】 前記基板と対向する外表面に、さらに保護膜を備えた請求項 1 に記載の光学的情報記録媒体。

【請求項 12】 前記誘電体層には、S 元素を含んでいない請求項 1 に記載の光学的情報記録媒体。

【請求項 13】 透明基板上にエネルギービームの照射によってアモルファス相と結晶相の間で光学的検出可能な可逆的变化を生ずる記録層を成膜する記録層成膜工程

と、

反射層を成膜する反射層成膜工程と、

前記記録層と前記反射層の間に位置する誘電体層を成膜する誘電体層成膜工程とを有する相変化光学的情報記録媒体の製造方法であって、

前記反射層の主成分が A g 元素であり、

前記誘電体層の主成分が T a の酸化物、T a の窒化物および T a の窒酸化物から選ばれる少なくとも一つであり、

前記 A g を主成分とする反射層の成膜工程において酸素または窒素のうち少なくとも一方を含むスパッタガスを用いて成膜することを特徴とする光学的情報記録媒体の製造方法。

【請求項 14】 スパッタガス中の酸素濃度が 3 vol.% 以上 40 vol.% 以下である請求項 13 に記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

【請求項 15】 前記基板上に反射層、誘電体層および記録層をこの順番に成膜する請求項 13 に記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

【請求項 16】 前記記録層と誘電体層の間に、さらに第 1 の界面層を成膜する請求項 13 に記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

【請求項 17】 前記誘電体層と反射層の間に、さらに第 2 の界面層を成膜する請求項 13 に記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

【請求項 18】 前記第 1 の界面層が、炭素 (C)、元素 α (α は Sn、In、Zr、Si、Cr、Al、V、Nb、Mo、W、Ti、Mg、Ge のうち少なくとも 1 元素) の窒化物、前記元素 α の酸化物、前記元素 α の炭化物および前記元素 α の窒酸化物から選ばれる少なくとも一つを含む請求項 16 に記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

【請求項 19】 前記第 2 の界面層が、炭素 (C)、元素 α (α は Sn、In、Zr、Si、Cr、Al、V、Nb、Mo、W、Ti、Mg、Ge のうち少なくとも 1 元素) の窒化物、前記元素 α の酸化物、前記元素 α の炭化物および前記元素 α の窒酸化物から選ばれる少なくとも一つを含む請求項 17 に記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

【請求項 20】 前記第 1 の界面層の膜厚が 1 nm 以上 10 nm 以下の範囲である請求項 16 に記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

【請求項 21】 前記第 2 の界面層の膜厚が 1 nm 以上 10 nm 以下の範囲である請求項 17 に記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

【請求項 22】 前記記録層は、S b 及び T e 元素を含んでいる請求項 13 に記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

【請求項 23】 前記誘電体層は、さらに SiO₂、Al₂O₃、GeN、Si₃N₄、Al₃N₄、GeON、Si

ONおよびAlONから選ばれる少なくとも一つを含む請求項13に記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

【請求項24】 前記基板と対向する外表面に、さらに樹脂製保護膜を形成する請求項13に記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

【請求項25】 透明基板上にエネルギービームの照射によってアモルファス相と結晶相の間で光学的情報記録媒体の記録再生方法であって、前記反射層の主成分がAg元素であり、前記誘電体層の主成分がTaの酸化物、Ta窒化物およびTaの窒酸化物から選ばれる少なくとも一つである光学的情報記録媒体に対して、波長300～500nmのレーザー光線を用いて情報を記録および再生することを特徴とする光学的情報記録媒体の記録再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザー光線等の光学的手段を用いて情報を高速かつ高密度に記録、再生する光学的情報記録媒体とその製造方法およびその記録再生方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】レーザー光線を利用して高密度な情報の再生または記録を行う技術は公知であり、おもに光ディスクとして実用化されている。

【0003】光ディスクは再生専用型、追記型、書き換え型に大別することができる。再生専用型はコンパクトディスクやレーザーディスク（登録商標）として、また追記型や書き換え型は文書ファイル、データファイル等として実用化されている。書き換え型光ディスクの中にはおもに、光磁気と相変化型がある。相変化光ディスクは記録層がレーザー光線の照射によってアモルファスと結晶間（または結晶とさらに異なる構造の結晶間）で可逆的に状態変化を起こすことを利用する。これは、レーザー光照射により薄膜の屈折率または消衰係数のうち少なくともいずれか一つが変化して記録を行い、この部分で透過光または反射光の振幅が変化し、その結果検出系に至る透過光量または反射光量が変化することを検出して信号を再生する。

【0004】相変化光ディスクには基板上に誘電体層、記録層、反射層、保護層を有した構成のものが一般的である。そのディスク構成の一例としては、基板上に第一の誘電体層、記録層、第二の誘電体層、そして反射層、保護層を順に積層したものがある。さらに反射層の上に誘電体層を積層したものもある。また、前記各層の積層順を逆にして、反射層、誘電体層、記録層、誘電体層の順に積層したものもある。

【0005】ここで、誘電体層の役割について説明す

る。この層は、記録層を外部からの機械的なダメージから保護する役割、多重反射による干渉効果を利用して光学的变化を強調する役割、外気からの影響を遮断し化学的な変化を防止する役割、信号の繰り返し記録の場合に起きる基板表面の荒れや記録層の熱的ダメージを低減する役割等を有している。

【0006】また、特開平09(1997)-834298号公報や、特開平10(1998)-275360号公報に示されている上記誘電体層と記録層の間にGeONやGeN界面層を設け、サイクル特性を向上させた構成の光ディスクもある。

【0007】基板の材質は、ガラス、石英、ポリカーボネート、または、ポリメチルメタクリレートを使用できる。また基板は平滑な平板でも表面にトラッキングガイド用の溝状の凸凹があってもよい。この凸凹の内、情報の記録再生を行うレーザー光の入射側から見た場合、遠くにある部分すなわち、ディスク基板上の凸部がランド、近くにある部分すなわちディスク基板上の凹部がグルーブと呼ばれる。

【0008】保護層としては樹脂を溶剤に溶かして塗布・乾燥したものや樹脂板を接着剤で接着したもの等が使える。

【0009】記録層、誘電体層、反射層は真空蒸着、またはスパッタリングなどの方法で、透明基板の上に形成する。

【0010】より高密度な記録再生を行うためレーザー光を光ディスクに照射する光学系の対物レンズの開口数を大きくすることにより、レーザー光スポットを小さくすることが提案されている（例えば、特開平10(1998)-154351）。この場合、記録再生特性におけるディスクのチルトトレランスを確保する目的で、レーザー入射光側の保護層厚を薄くする。例えば、現在商品化されているDVD-RAMの保護層厚0.6mmに比べて非常に薄い0.1mm厚のポリカーボネートシートを保護層として用いる。

【0011】このような保護層の薄膜化においては、従来のようなディスク基板上に、第1の誘電体層、記録層、第2の誘電体層、反射層を順次積層した積層順では、0.1mmシート上に膜を形成せねばならず、これは量産を考えた場合、0.1mmシートのハンドリングが困難で実用的ではない。そこで各層の積層順を逆にし、すなわち0.1mmシートではない基板（例えば1.1mm厚のポリカーボネート基板）上に反射層、第2の誘電体層、記録層、第1の誘電体層を設ける製造方法が考えられる。しかし、このような場合には、例えばAgを主成分とした反射層の表面は、幅約50nm、高さ約10nmもの凹凸になっており、最初に反射層を積層する場合には反射層の凹凸の上に誘電体層や記録層を積層することになり、記録層表面も大きな凹凸になり、膜厚が一定に形成されていないことがわかった。これ

は、記録再生時にノイズとなり信号品質を劣化させる原因となる。また、この反射層の凹凸は基板上に誘電体層、記録層、誘電体層、反射層の順に積層した従来の場合にもA g反射層が薄い場合には、記録再生特性を悪化させる問題がある。

【0012】この問題を解決するためには、A g反射層成膜時に従来はアルゴンガスによりスパッタリングをおこなってきたが、そのアルゴンガスに酸素または窒素を添加することによりA g反射層の表面性が飛躍的に改善される。A g反射層成膜時に酸素等を添加することは反射層の表面性改善に対して必須であると考えている。しかし、添加ガス量を増やしすぎると、窒素添加の場合はアジ化銀という爆発性の化合物ができてしまう危険性がある。また、酸素添加の場合には、酸素を入れることでA g元素が活性化され、A gがSと反応して生じるA gの腐食と同じ現象が生じるという新たな問題が生ずる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来の問題を解決するため、耐食性に優れ、信号振幅が改善した信頼性の高い光学的情報記録媒体とその製造方法およびその記録再生方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の光学的情報記録媒体は、透明基板上にエネルギービームの照射によってアモルファス相と結晶相の間で光学的検出可能な可逆的变化を生ずる記録層と、反射層と、前記記録層と前記反射層の間に介在させた誘電体層を含む相変化光学的情報記録媒体であって、前記反射層の主成分がA g元素であり、前記誘電体層の主成分がT aの酸化物、T aの窒化物およびT aの窒酸化物から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする。

【0015】前記において、主成分とは50モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上である。

【0016】次に本発明の光学的情報記録媒体の製造方法は、透明基板上にエネルギービームの照射によってアモルファス相と結晶相の間で光学的検出可能な可逆的变化を生ずる記録層を成膜する記録層成膜工程と、反射層を成膜する反射層成膜工程と、前記記録層と前記反射層の間に位置する誘電体層を成膜する誘電体層成膜工程とを有する相変化光学的情報記録媒体の製造方法であって、前記反射層の主成分がA g元素であり、前記誘電体層の主成分がT aの酸化物、T aの窒化物およびT aの窒酸化物から選ばれる少なくとも一つであり、前記A gを主成分とする反射層の成膜工程において酸素または窒素のうち少なくとも一方を含むスパッタガスを用いて成膜することを特徴とする。

【0017】次に本発明の光学的情報記録媒体の記録再生方法は、透明基板上にエネルギービームの照射によってアモルファス相と結晶相の間で光学的検出可能な可逆的变化を生ずる記録層と、反射層と、前記記録層と前記

反射層の間に介在させた誘電体層を含む相変化光学的情報記録媒体の記録再生方法であって、前記反射層の主成分がA g元素であり、前記誘電体層の主成分がT aの酸化物、T aの窒化物およびT aの窒酸化物から選ばれる少なくとも一つである光学的情報記録媒体に対して、波長300~500nmのレーザー光線を用いて情報を記録および再生することを特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明は下記の構成を採用するところにそのポイントがある。

(1) 透明基板上に、エネルギービームの照射によって、アモルファス相と結晶相の間で光学的検出可能な可逆的变化を生ずる記録層と、反射層と、前記記録層と前記反射層の間に位置する誘電体層を少なくとも設けた相変化光ディスクであって、前記誘電体層がT aの酸化物または窒酸化物を主成分とする。

(2) 記録層と誘電体層間または、反射層と誘電体層の間に炭素(C)、または元素 α (α はSn、In、Zr、Si、Cr、Al、V、Nb、Mo、W、Ti、Mg、Geのうち少なくとも1元素)の窒化物、酸化物、炭化物または窒酸化物を含む層を設ける。

【0019】A g反射層腐食とディスクの冷却能向上の2つの課題に対して、T aの酸化物、窒化物、または窒酸化物を主成分とする第2の誘電体層を導入することが有効であることがわかった。A g反射層腐食に関してはT aの窒化物、酸化物、または窒酸化物はS元素を含んでいないため、腐食の第1段階であるA gのイオン化が起こらず、高温高湿試験後においても腐食は見られない。また、ディスクの冷却能向上に関しては、T aの酸化物、窒化物、または窒酸化物はZnS-SiO₂とほぼ同じ光学定数を有し、かつ熱伝導度がZnS-SiO₂より良好(冷却能が大)であるという膜特性のため、第2の誘電体層にZnS-SiO₂を用いた場合とディスク反射率は同じであるが信号振幅が改善した結果が得られる。

【0020】また、高温高湿試験後にT aの酸化物、窒化物や窒酸化物膜と記録層間で剥離が生じるという課題に対しては、記録層と誘電体層間にCまたは、元素 α (α はSn、In、Zr、Si、Cr、Al、V、Nb、Mo、W、Ti、Mg、Geのうち少なくとも1元素)の窒化物、または酸化物、または炭化物、または窒酸化物を含む界面層を設けることにより、T aの酸化物や窒酸化物膜の成膜条件に関わらず、剥離が生じないディスクが得られる。

【0021】また、A g反射層の表面性を改善するために酸素や窒素を添加することに対して生じたA gの腐食に対しては、記録層と誘電体層の間または、反射層と誘電体層の間に界面層を設けることにより酸素により活性化されたA gの拡散を妨げ、腐食が生じないディスクが得られた。

【0022】以上のようにAg反射層の腐食を改善する上で、Taの酸化物、窒化物、または窒酸化物を誘電体層としてもちい、かつCまたは、元素α（αはSn、In、Zr、Si、Cr、Al、V、Nb、Mo、W、Ti、Mg、Geのうち少なくとも1元素）の窒化物、または酸化物、または炭化物、または窒酸化物を含む界面層を設けるこれら2つの層を形成するのが好ましい。

【0023】本発明においては、前記基板上に反射層、誘電体層および記録層がこの順番に成膜されているのが好ましい。この好ましい例によれば、青色発光レーザを用いた場合、記録層側から照射できるからである。

【0024】また、前記記録層と誘電体層の間に、さらに第1の界面層を介在させることが好ましい。この好ましい例によれば、記録層と誘電体層との間の元素の拡散を防ぐことができる。また、前記誘電体層と反射層の間に、さらに第2の界面層を介在させることが好ましい。この好ましい例によれば、反射層のAgの拡散を防ぐことができる。

【0025】前記第1の界面層の膜厚は1nm以上10nm以下が好ましく、さらに好ましくは1nm以上5nm以下の範囲である。

【0026】前記第2の界面層の膜厚は1nm以上10nm以下が好ましく、さらに好ましくは1nm以上5nm以下の範囲である。

【0027】前記記録層は、Sb及びTe元素を含んでいることが好ましい。

【0028】前記誘電体層は、さらにSiO₂、Al₂O₃、GeN、Si₃N₄、Al₃N₄、GeON、SiONおよびAlONから選ばれる少なくとも一つを含んでいてもよい。

【0029】また、前記基板と対向する外表面に、さらに保護膜を備えたことが好ましい。保護膜は例えば光硬化樹脂により形成できる。

【0030】

【実施例】以下、具体的実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0031】（実施例1）図1を用いて本実施例で用いたディスクの構造について説明する。誘電体層、記録層、反射層は通常のスパッタリングの薄膜形成方法で、透明樹脂ディスク基板11上に形成した。ディスク基板11上に、第1の誘電体層12、記録層14、第2の誘電体層16、反射層17を順次設ける。さらにその上に密着した保護層18を設けた。

【0032】本実施例では、基板11として、ポリカーボネート基板を用いた。また、ディスク基板は表面にトラッキング用の溝状の凸凹があるものを用いた。

【0033】保護層18としては、基板11上に成膜した積層した膜上に紫外線（UV）硬化樹脂（接着剤）を用いてポリカーボネート基板を接着した。

【0034】第2の誘電体層としてTaの酸化物、窒酸

化物をもちいた場合について、高温高湿試験後のAg腐食観察結果について述べる。

【0035】本実施例で用いたディスク構成は、0.34ミクロン毎にグループとランドが交互に形成された直径120mm、厚さ0.6mmのポリカーボネート製信号記録用トラックを持つ基板を用いた。

【0036】ディスク基板上に第1の誘電体層としてZnS-SiO₂混合膜を厚さ100nmスパッタリングにより形成した。

【0037】記録層組成は、Ge:Sb:Te=21.5:24.7:53.8の原子%比とし、12nmスパッタリングにより形成した。

【0038】第2の誘電体層としてレファレンスとして、ZnS-SiO₂膜を厚さ50nm形成した。また、第2の誘電体層として本発明のようにTaの酸化物、窒酸化物を用いた場合の成膜条件は以下のとおりである。Ta₂O₅組成のスパッタリングターゲットを用い、成膜ガスとしてArとO₂の混合ガス（O₂濃度：10%）を用いてTaの酸化物を50nm成膜した。また、成膜ガスとしてArとN₂の混合ガス（N₂濃度：10%）を用いてTaの窒酸化物を50nm成膜した。

【0039】反射層はスパッタリングによりAg膜を厚み100nmに成膜を行った。その上にポリカーボネートの保護層を設けた。

【0040】これらのディスクを90℃、相対湿度80%、100Hrの条件で耐候性試験を行い、腐食を光学顕微鏡で観察した。その結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

第2の誘電体層	腐食観察結果
(1) ZnS-SiO ₂	腐食有り
(2) Taの酸化物	腐食なし
(3) Taの窒酸化物	腐食なし

【0042】表1より、第2の誘電体層としてZnS-SiO₂を用いた場合には、腐食が観察された。一方、本発明のように第2の誘電体層としてTaの酸化物、窒酸化物を用いた場合には腐食がなかった。以上のように、第2の誘電体層としてTaの酸化物、窒酸化物を設けることで、Agの腐食のないディスクが得られた。

【0043】なお、記録層として、GeSbTe系の組成のものについて述べたが、Sb、Te元素を少なくとも1種類含む他の組成の記録層を用いた場合にも、同様の結果が得られた。

【0044】なお本実施例では基板11上に第1の誘電体層12、記録層14、第2の誘電体層16、反射層17の順に積層した場合について説明したが、図2に示すように、基板11上に反射層17、第2の界面層19、第2の誘電体層16、第1の界面層15、記録層14、第1の誘電体層12、保護層18の順に積層した場合にも、同様の結果が得られた。第1の界面層15および第

2の界面層19は、アルゴンガス(80vol.%)と窒素ガス(20vol.%)の混合ガス中でスパッタリング法により厚み5nmのGeN膜として形成した。

【0045】なお、界面層として、Cまたは、元素 α (α はSn、In、Zr、Si、Cr、Al、V、Nb、Mo、W、Ti、Mg、Geのうち少なくとも1元素)の窒化物、または酸化物、または炭化物、または窒酸化物層とした場合、第1の誘電体層と記録層間に界面層、または記録層と第2の誘電体層間に界面層を設けた場合、または上記の両方に界面層を備えたディスク構成の場合にも同様の結果が得られた。

【0046】なお、本実施例では誘電体層にTaの酸化物またはTaの窒酸化物の場合について述べたが、Taの酸化物またはTaの窒酸化物にSiO₂、Al₂O₃、GeN、Si₃N₄、Al₃N₄、GeON、SiON、AlONのうち少なくとも1種類を含んだ構成の場合にも同様の結果が得られた。

【0047】(実施例2)実施例1のディスクにおいて、Taの酸化物、窒酸化物を用いた場合の信号振幅評価結果について述べる。

【0048】本実施例で用いたディスク構成は、実施例1と同じものを用いた。

【0049】これらのディスクについて記録再生特性評価を行った。この記録再生特性評価方法について述べる。この光ディスクに信号を記録、再生するのに用いたレーザの波長は400nm、開口数0.65のものを用いた。また、信号方式は(8-16)変調方式、線速8.6m/sで最短マーク長(3Tマーク)0.26ミクロンのマークを適正なレーザ光パワーでグループ部に記録し、この信号振幅を測定した。表2に信号振幅結果を示す。

【0050】

【表2】

第2の誘電体層	信号振幅
(1) ZnS-SiO ₂	-30.5dBm
(2) Taの酸化物	-29.2dBm
(3) Taの窒酸化物	-29.5dBm

【0051】表2より、レファレンスである第2の誘電体層にZnS-SiO₂を用いた場合より、本発明のようにTaの酸化物または、Taの窒酸化物を用いた場合の方が、信号振幅が改善しているのがわかる。以上のように第2の誘電体層にTaの酸化物またはTaの窒酸化物を用いることで冷却能が向上し、記録マークが大きく形成でき信号振幅が改善する。

【0052】実施例1および実施例2より、第2の誘電体層としてTaの酸化物または窒酸化物を用いた場合には、Ag腐食もなく信号振幅の改善したディスクが得られた。

【0053】なお、記録層として、GeSbTe系の組成のものについて述べたが、Sb、Te元素を少なくと

も1種類含む他の組成の記録層を用いた場合にも、同様の結果が得られた。

【0054】なお本実施例では図3に示すように、基板11上に第1の誘電体層12、記録層14、第2の誘電体層16、反射層17、保護層18の順に積層した場合について述べたが、基板11上に反射層、第2の誘電体層、記録層、第1の誘電体層の順に積層した場合にも、同様の結果が得られた。

【0055】なお、界面層として、Cまたは、元素 α (α はSn、In、Zr、Si、Cr、Al、V、Nb、Mo、W、Ti、Mg、Geのうち少なくとも1元素)の窒化物、または酸化物、または炭化物、または窒酸化物層とした場合、第1の誘電体層と記録層間に界面層、または記録層と第2の誘電体層間に界面層を設けた場合、または上記の両方に界面層を備えたディスク構成の場合にも同様の結果が得られた。

【0056】なお、本実施例では誘電体層にTaの酸化物またはTaの窒酸化物の場合について述べたが、Taの酸化物またはTaの窒酸化物にSiO₂、Al₂O₃、GeN、Si₃N₄、Al₃N₄、GeON、SiON、AlONのうち少なくとも1種類を含んだ構成の場合にも同様の結果が得られた。

【0057】(実施例3)記録層と第2の誘電体層(Taの酸化物、窒酸化物)の間に、元素 α (α はSn、In、Zr、Si、Cr、Al、V、Nb、Mo、W、Ti、Mg、Geのうち少なくとも1元素)の窒化物、または酸化物、または炭化物、または窒酸化物層を設けた場合の、Taの酸化物または窒酸化物の成膜条件と膜剥離について述べる。

【0058】本実施例で用いたディスク構成は、実施例1と同じものを用いた。

【0059】また、第2の誘電体層として本発明のようにTaの酸化物または窒酸化物を用いた場合の成膜条件は以下のとおりである。Ta₂O₅組成のスパッタリングターゲットを用い、成膜ガスとしてArとO₂の混合ガス(O₂濃度:0~50%)を用いてTaの酸化物を50nm成膜した。さらに、成膜ガスとしてArとN₂の混合ガス(N₂濃度:0~50%)を用いてTaの窒酸化物を50nm成膜した。

【0060】また図2に示すように、記録層14と第2の誘電体層16間に剥離防止用に界面層としてGeN膜を設けた場合についても検討した。GeN膜は、Geをアルゴンガス(80vol.%)と窒素ガス(20vol.%)の混合ガス中でスパッタリングして厚み5nmで形成した。

【0061】これらのディスクを温度90℃、相対湿度80%、時間100Hrの条件で耐候性試験を行い、記録層とTaの酸化物、窒酸化物層間の剥離を光学顕微鏡で観察した。その結果を表3に示す。

【0062】

【表3】

第2の誘電体層(Ta)の 成膜条件(vol.%)	GeN膜あり	GeN膜なし
(1) O ₂ : 0%	剥離あり	剥離あり
(2) O ₂ : 10%	剥離なし	剥離なし
(3) O ₂ : 20%	剥離なし	剥離なし
(4) O ₂ : 30%	剥離なし	剥離あり
(5) O ₂ : 40%	剥離なし	剥離あり
(6) O ₂ : 50%	剥離なし	剥離あり
(7) N ₂ : 0%	剥離あり	剥離あり
(8) N ₂ : 10%	剥離なし	剥離なし
(9) N ₂ : 20%	剥離なし	剥離なし
(10) N ₂ : 30%	剥離なし	剥離あり
(11) N ₂ : 40%	剥離なし	剥離あり
(12) N ₂ : 50%	剥離なし	剥離あり

【0063】表3より、記録層と第2の誘電体層間にGeN膜がない場合には、Taの成膜条件がO₂: 10~20%、またはN₂: 10~20%の場合には剥離は観察されなかったが、その他の場合には剥離が生じた。一方、本発明のように、GeN膜を設けた場合には、Taの成膜条件がO₂: 10~50%、N₂: 10~50%の範囲で剥離が生じておらず、GeN膜がない場合より剥離のない成膜条件範囲が大幅に拡大した。

【0064】なお、記録層として、GeSbTe系の組成のものについて述べたが、Sb、Te元素を少なくとも1種類含む他の組成の記録層を用いた場合にも、同様の結果が得られた。

【0065】なお、本実施例では、基板11上に第1の誘電体層、記録層、第2の誘電体層、反射層の順に積層した場合について述べたが、基板11上に反射層、第2の誘電体層、記録層、第1の誘電体層の順に積層した場合にも、同様の結果が得られた。

【0066】なお、界面層として、Cまたは、元素α(αはSn、In、Zr、Si、Cr、Al、V、Nb、Mo、W、Ti、Mg、Geのうち少なくとも1元素)の窒化物、または酸化物、または炭化物、または窒酸化物層とした場合、第1の誘電体層と記録層間に界面層、または記録層と第2の誘電体層間に界面層を設けた場合、または上記の両方に界面層を備えたディスク構成の場合にも同様の結果が得られた。

【0067】なお、本実施例では誘電体層にTaの酸化物またはTaの窒酸化物の場合について述べたが、Taの酸化物またはTaの窒酸化物にSiO₂、Al₂O₃、GeN、Si₃N₄、Al₃N₄、GeON、SiON、AlONのうち少なくとも1種類を含んだ構成の場合にも同様の結果が得られた。

【0068】(実施例4) 反射層成膜時に酸素ガスを添加し反射層の表面性を改善したディスクの高温高湿試験後のAg腐食観察結果について述べる。

【0069】本実施例で用いたディスク構成は、0.34ミクロン毎にグループとランドが交互に形成された直径φ120mmのポリカーボネート製信号記録用トラックを持つ基板を用いた。

【0070】ディスクの成膜は実施例1と同様である

が、図4に示すように、各層の積層順のみ反射層、誘電体層、記録層、誘電体層の順に行った。すなわち厚み1.1mm基板11上にAg反射層17を100nm形成し、第2の誘電体層16としてTa₂O₅を50nm、記録層14を12nm、第1の誘電体層12としてZnS-SiO₂混合膜を厚さ100nmスパッタリングにより形成した。その表面に保護層18を形成した。保護層18は、厚さ80μmのポリカーボネートシートをUV硬化樹脂接着剤(厚み20μm)を用いて、トータル厚み100μmに形成した。

【0071】反射層成膜時の添加ガス量を酸素を0~40vol.%まで変化させた。

【0072】また、実施例3と同様にGeN界面層15の膜厚を変化させて設けた場合を検討した。

【0073】これらのディスクを温度90℃、相対湿度80%、時間100Hrの条件で耐候性試験を行い、腐食を光学顕微鏡で観察した。まず、GeN界面層厚を5nmと一定として記録層とTa₂O₅誘電体層間に設けた場合におけるAg成膜時の腐食の酸素濃度依存性を表4に示す。

【0074】

【表4】

酸素濃度 (vol.%)	GeN界面層がある 場合の腐蝕の有無	GeN界面層がない 場合の腐蝕の有無
0	なし	なし
1	なし	なし
3	なし	あり
10	なし	あり
20	なし	あり
40	なし	あり

【0075】表4より、GeN界面層がない場合にはTa₂O₅誘電体層を用いた場合においても、Ag成膜時の酸素濃度が3vol.%以上ではAg反射層腐食が生じる。しかし、本発明のようにGeN界面層を介在させた場合には、この界面層によりAgの拡散が抑制され腐食が生じない信頼性の高いディスクが得られた。また、Ag成膜時の酸素濃度が3vol.%未満ではAg反射層の表面性は改善されておらず、記録再生時のノイズ評価結果より、酸素濃度は3vol.%以上必要であることを確認した。

【0076】次に、腐食のGeN界面層厚依存性を表5

に示す。この条件はAg反射層成膜時の酸素添加量は20 vol.%と一定とした。

【0077】

【表5】

GeN厚	腐食
0 nm	あり
1 nm	なし
5 nm	なし
10 nm	なし

【0078】表5より、GeN界面層厚が1 nm以上あれば、Ag反射層腐食が防げることがわかる。

【0079】なお、GeN界面層を反射層とTa₂O₅誘電体層間に設けた場合についても同様の検討をおこなった。その結果は上記2つの結果と同様であり、腐食が改善した結果となった。

【0080】また、記録層として、GeSbTe系の組成のものについて述べたが、Sb、Te元素を少なくとも1種類含む他の組成の記録層を用いた場合にも、上記2つと同様の結果が得られた。

【0081】また、本実施例では基板11に反射層、第2の誘電体層、記録層、第1の誘電体層の順に積層した場合について述べたが、基板11に第1の誘電体層、記録層、第2の誘電体層、反射層の順に積層した場合、反射層厚が30 nm以下の薄い場合にも、上記2つと同様の結果が得られた。

【0082】なお、界面層として、Cまたは、元素α（αはSn、In、Zr、Si、Cr、Al、V、Nb、Mo、W、Ti、Mg、Geのうち少なくとも1元素）の窒化物、または酸化物、または炭化物、または窒酸化物層とした場合、第1の誘電体層と記録層間に界面層、または記録層と第2の誘電体層間に界面層を設けた場合、または上記の両方に界面層を備えたディスク構成の場合にも上記2つと同様の結果が得られた。

【0083】本実施例では誘電体層にTaの酸化物またはTaの窒酸化物の場合について述べたが、Taの酸化物、窒化物またはTaの窒酸化物にSiO₂、Al₂O₃、GeN、Si₃N₄、Al₃N₄、GeON、SiON、AlONのうち少なくとも1種類を含んだ構成の場合にも同様の結果が得られた。

【0084】（比較例1）図5に示す構成のディスクを作製した。この構成は、青色レーザ光の波長領域（300～500 nm）での記録再生用に開発したものである。すなわち、ディスク基板11上に、第1の誘電体層12、記録層14、第2の誘電体層16、反射層17を順次積層し、さらにその上に密着した保護層を設けた構成である。この場合、第1、第2の誘電体層としては、ZnS：80 mol%－SiO₂：20 mol%を、記録層としてはGeSbTe系組成のものを、反射層としては、Ag系材料をそれぞれ用いた。

【0085】図5に示すディスク構成に至るまでに、種

々の反射層材料を検討した。反射層材料決定にあたっては、2つのポイントから選定した。1つめは、ディスク構成での記録層のアモルファス状態と結晶状態の反射率差を大きくし信号振幅を大きくできる反射層の光学定数を有しているかどうかである。青色レーザ光での波長において反射層材料とディスク構成での記録層のアモルファス状態と結晶状態の反射率差を表6に示す。各層の膜厚を変化させれば、表6の反射率差の値は変わる。表6は、各層膜厚をそれぞれの反射層材料毎に記録感度やディスクの量産を考えた場合の現実的な膜厚、例えば膜厚が厚すぎる場合は材料費や製膜サイクルの面で問題が生ずるため、実用化の範囲内で最適化した場合の結果である。

【0086】

【表6】

アモルファス状態と結晶状態の反射率差

反射層材料	反射率差
Ag	17.4%
Au	14.2%
Ni	16.3%
Al	17.0%

【0087】表6より反射層材料としてAg、Al、Niをもちいた場合には、アモルファス状態と結晶状態の反射率差が大きく、すなわち、信号品質の良好なディスク特性が得られる。さらに、記録層の放熱速度を速くすることでより大きな記録マークを形成でき、それにより信号品質が向上する。表7に各反射層材料の熱伝導率を示す。

【0088】

【表7】

300 Kにおける熱伝導率

材料	熱伝導率 (k/Wm ⁻¹ K ⁻¹)
Ag	427
Au	315
Ni	90.5
Al	237

【0089】表7より、AgはAlやNiの約2倍以上の熱伝導率があることがわかる。

【0090】これら2つのポイントから判断して反射層材料としてAg系材料が最も適していた。また、これらの反射層材料を用いてディスク化し、信号品質を比較しても、Ag反射層をもちいた場合の信号品質が最も良好であった。

【0091】また、第1、第2の誘電体層の材料としてZnS：80 mol%－SiO₂：20 mol%を用いた理由は、前述の誘電体層としての役割のすべてを満足するという点である。さらに、記録層材料として用いたGeSbTe系組成を用いた理由は、ディスク構成での記録層のアモルファス状態と結晶状態の反射率差に大きな影響を与える光学定数の変化が、青色レーザ光の波長

域においても大きく適していたためである。

【0092】種々の評価検討の結果、以下の2点が図5に示すディスクの課題として挙げられた。

【0093】課題の1点目は膜腐食である。このディスクを、通常のライフ試験条件である温度90℃、相対湿度80%、時間100hrの環境下に放置し、その後、光学顕微鏡により膜の腐食を観察した。その結果、上記構成のディスクでは、透過光で見た場合、白色の直径0.1mmほどの腐食が多数生じていた。このAg腐食のメカニズムとして以下のことが推測できる。この腐食は第2の誘電体層中に含まれるS元素と反射層の主成分であるAg元素が反応しAg元素がイオン化する。一般にAg製品は年月が経つと表面が黒っぽく変色してくるが、これは空気中のS元素とAgの反応の結果であって、SとAgが反応しやすいことはよく知られていることである。Ag元素がイオン化することでAgの移動度が増加し、ZnS-SiO₂誘電体層中に存在するパス（Agイオンが通過できる穴）を通過して記録層にまで達する。オージェ電子分光法によりAg元素が記録層中に多量に存在していることを確認した。記録層に達したAgイオンはAgと親和性の高いTeやSbと結合する。この反応が連続して起こることにより、ZnS-SiO₂層に存在するパス周辺部では反射層中のAg量が減少し光透過性が増す。さらに記録層中に移動したAgがTeやSbと反応することにより光透過性が増し、それを我々は腐食として光学顕微鏡で観察していると考えられる。しかし、先に述べたがこれらのAgの腐食の原因物質のどれもが他の特性の点からも優れており、どの1つの元素も除くことができなかった。

【0094】課題の2点目は冷却能不足による信号品質低下である。相変化光ディスクではレーザ光の照射によって記録層を局部的に加熱し、比較的強いパワーで照射した部分は溶融後急冷過程でアモルファス化し、また比較的弱いパワーで照射した部分はアニール過程で結晶化するという変化を可逆的に行い書換え記録を行っている。前記第2の誘電体層にZnS-SiO₂を用いた4層構成ディスクでは、記録層のアモルファス化の際、冷却速度不足のため一度溶融した部分の外側が再結晶化してしまっていたことがわかった。この再結晶化によりアモルファス領域（記録マーク）が小さくなり、ついでには信号振幅が小さくなり信号品質が低下するという課題である。この課題に対しては、ディスク構成を冷却しやすい構成に変更することで解決できる。冷却しやすい構成にするためには、反射層の厚膜化や第2の誘電体層の薄膜化が考えられる。しかし、ディスクの量産を考えた場合、Ag反射層の厚膜化は膜材料費の上昇をもたらすため、コストという問題があるため採用できない。また、第2の誘電体層の薄膜化は記録層の結晶状態とアモルファス状態の反射率に大きな影響を及ぼし、薄膜化により

信号品質が低下するという問題が浮上する。これらの課題のため、ディスクの冷却速度改善のためには他のアプローチが必要となる。

【0095】そこで、Ag反射層腐食とディスクの冷却速度改善の2つの課題を解決する手段として、第2の誘電体層としてTaの酸化物、窒化物や窒酸化物を誘電体層として用いることを検討した。しかし、この場合、Taの成膜条件によっては高温高湿試験後にTaの酸化物や窒酸化物膜と記録層間で剥離が生じるという第3の課題が生じた。剥離を生じないTaの成膜条件のマージンは小さく、ディスクの量産を考えた場合、歩留まりを落とす可能性がある。

【0096】以上の結果、本発明のように反射層の主成分がAg元素であり、誘電体層の主成分がTaの酸化物、窒化物およびTaの窒酸化物から選ばれる少なくとも一つとしなければ、耐食性に優れ、信号振幅が改善した信頼性の高い光ディスクを得ることはできなかった。

【0097】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明によれば、反射層の主成分がAg元素であり、誘電体層の主成分がTaの酸化物、Taの窒化物およびTaの窒酸化物から選ばれる少なくとも一つとすることにより、耐食性に優れ、信号振幅が改善した信頼性の高い光ディスクを提供することができる。

【0098】とくに、第2の誘電体層としてTaの酸化物、Taの窒化物または窒酸化物を用い、さらに記録層と第2の誘電体層間または、反射層と第2の誘電体層の間にCまたは、元素α（αはSn、In、Zr、Si、Cr、Al、V、Nb、Mo、W、Ti、Mg、Geのうち少なくとも1元素）の窒化物、または酸化物、または炭化物、または窒酸化物層を設けることで耐食性に優れ、信号振幅が改善した信頼性の高い光ディスクを提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1における光ディスクの断面図

【図2】本発明の実施例1における別の光ディスクの断面図

【図3】本発明の実施例2における光ディスクの断面図

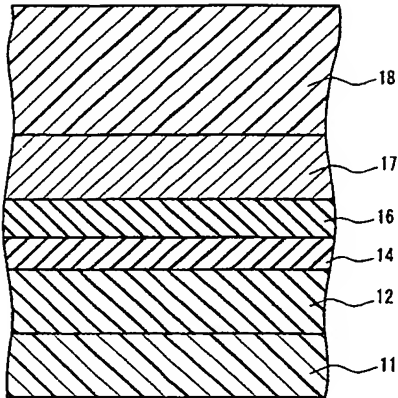
【図4】本発明の実施例4における光ディスクの断面図

【図5】比較例1における従来の光ディスクの断面図

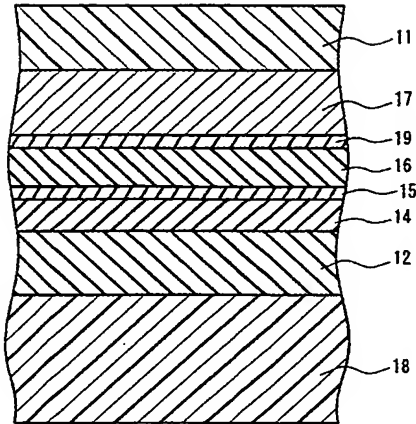
【符号の説明】

- 11 ディスク基板
- 12 第1の誘電体層
- 14 記録層
- 15 第1の界面層
- 16 第2の誘電体層
- 17 反射層
- 18 保護層
- 19 第1の界面層

【図1】

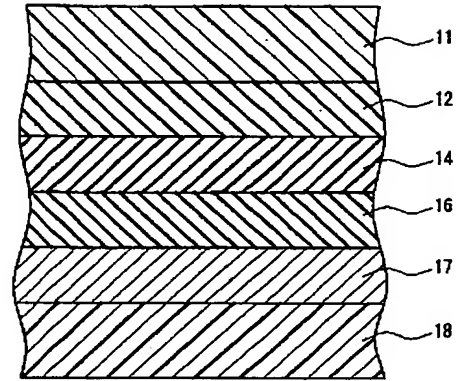


【図2】



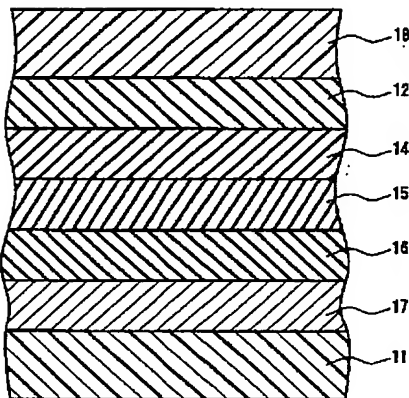
【図3】

レーザー光入射側

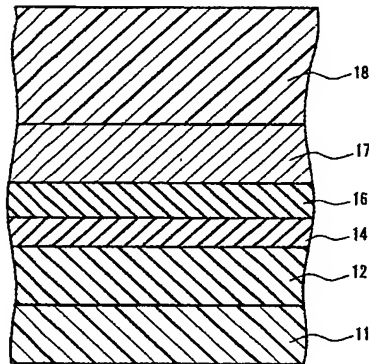


【図4】

レーザー光入射側



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

G 1 1 B 7/24

識別記号

5 3 5

5 3 8

B 4 1 M 5/26

G 1 1 B 7/004

7/26

5 3 1

F I

G 1 1 B 7/24

7/004

7/26

B 4 1 M 5/26

テ-マコード(参考)

5 3 4 N

5 3 5 G

5 3 5 H

5 3 8 E

Z

5 3 1

X

Fターム(参考) 2H111 EA04 EA12 EA23 FA11 FA12
FA14 FA21 FA23 FA24 FA25
FA27 FA28 FA30 FB09 FB12
5D029 JA01 JB18 LA13 LA14 LA16
LA17 LA20 LB07 LB11 MA13
5D090 AA01 BB05 CC02 CC04 CC14
CC16 DD01 FF11 KK06
5D121 AA04 AA05 EE03 EE14 EE17
EE27

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.